

Kapitel 5

Pulsanalyse

Die im letzten Kapitel besprochenen Verfahren zu “Quantum-Optimal-Control” stellen zwar mächtige Werkzeuge zur Bestimmung von Laserfeldern, mit deren Hilfe quantenmechanische Systeme gezielt beeinflußt werden können, dar, sie haben aber leider den Nachteil, daß die resultierenden Laserfelder nicht analytisch gegeben sind, sondern nur an diskreten (typischerweise sehr vielen, d.h Tausenden) Zeitpunkten. Zu solchen optimierten Laserfeldern kann zwar noch leicht das Fourier-Spektrum angegeben werden, jedoch gestattet dieses leider keine Aussage darüber, welche Frequenz zu welcher Zeit aktiv ist. Speziell für Felder, die einem Vielphotonen- bzw. Mehrfarbenexperiment entsprechen, deren Spektrum also mehrere Peaks aufweist, ist es unerläßlich, zusätzliche Information über die zeitliche Abfolge der Frequenzen zu erlangen. Hierdurch wird es nämlich erst möglich, ein durch Optimal Control gewonnenes Laserfeld so zu zerlegen, daß man eine Sequenz von einfarbigen Laserpulsen erhält, die schnellen *Puls-Shaping* Techniken [71, 72, 25] zugänglich sind und deren Superposition eine gute Approximation an das ursprüngliche Feld darstellt.

Für dieses Ziel wird im Folgenden eine Pulsanalyse vorgestellt. Das Verfahren ist allgemein, es wird hier aber mit besonderem Augenmerk auf den Fall betrachtet, in dem sich der Puls aus zwei dominanten Farben zusammensetzt. Zweifarbig Laserpulse sind beispielsweise für Pump-Dump-Prozesse zu erwarten wie bei dem später zu besprechenden Wasserstofftransfer oder insbesondere auch für Pump-

Dump-Isomerisierungen mit mehreren involvierten Potentialflächen, was am Beispiel von La_2Na gezeigt werden wird.

Zur Verdeutlichung der Problematik ist in Abb. 5.1 das Spektrum eines Pulses dargestellt, das für eine solche Zerlegung interessant wäre. Dieses Spektrum be-

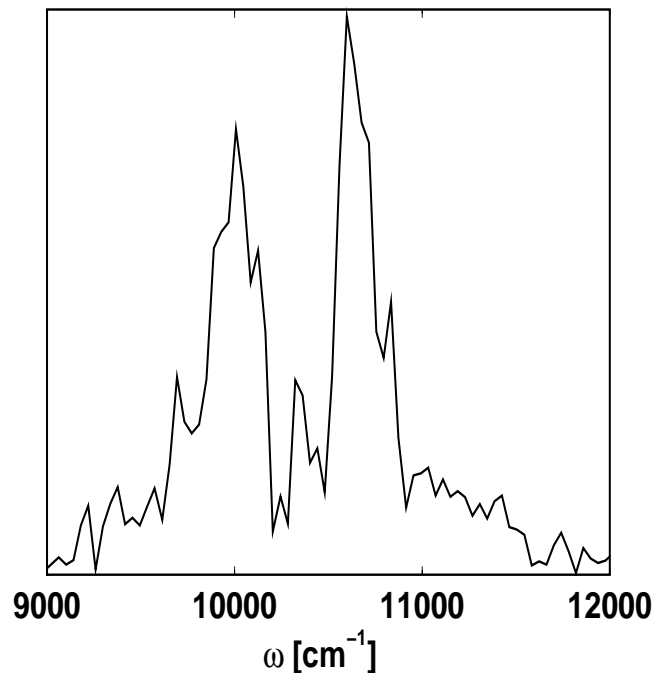


Abbildung 5.1: Spektrum eines Pulses, der hauptsächlich aus zwei Farben besteht, wobei eine Farbe in die andere übergeht

steht aus zwei Hauptfrequenzen bei etwa 10000 cm^{-1} und 10600 cm^{-1} , die nicht vollständig separiert sind und somit eine einfache Aufteilung des Spektrum in dem Sinn in zwei vollkommen getrennte Peaks nicht erlauben. Für eine Zerlegung des ursprünglichen Pulses $\epsilon(t)$ mit $t \in [0, T]$, dessen Spektrum um die Hauptfrequenzen Ω_i konzentriert ist, wird nun eine Approximation $E(t)$ des ursprünglichen Pulses gesucht, die sich als eine Überlagerung von Pulsen $E_i(t)$ darstellt, deren Spektren jeweils um eine der Frequenzen Ω_i lokalisiert sind. Eine Fourier-Transformation von $\epsilon(t)$ über die gesamte Zeit gibt zwar die höchst mögliche Auflösung der Frequenzen,

jedoch erhält man keinerlei zeitaufgelöste Information. Man behilft sich, indem man den optimalen Puls $\epsilon(t)$ nicht über dem gesamten Zeitfenster $t \in [0, T]$ analysiert, sondern zur Analyse kleinere Zeitfenster $t \in [\tau, \tau + \Delta\tau]$ mit der Breite $\Delta\tau$ betrachtet, auf denen die Fourier-Transformation durchgeführt wird. Die dort beobachteten Frequenzen werden der Anfangszeit τ der Analysefenster zugeordnet werden. Dies bedeutet, daß man für alle $\tau \in [0, T]$ eine Fourier-Transformation in dem Fenster $t \in [\tau, \tau + \Delta\tau]$ durchführt. Damit dies auch für Zeiten $\tau \in [T - \Delta\tau, T]$ möglich ist, muß der Originalpuls $\epsilon(t)$ bis zur Zeit $T + \Delta\tau$ fortgesetzt werden, indem er für $t \in [T, T + \Delta\tau]$ auf null gesetzt wird. Betrachtet man den Puls zunächst nur für ein festes τ auf dem Fenster $t \in [\tau, \tau + \Delta\tau]$ so kann er dort mit Hilfe der Fourier-Zerlegung dargestellt werden als

$$\epsilon(t) = \operatorname{Re} \sum_{k \geq 0} a_k \exp(i \cdot \omega_k(t - \tau)), \quad t \in [\tau, \tau + \Delta\tau], \quad (5.1)$$

wobei a_k die Fourier-Koeffizienten in genau diesem Fenster sind. Geht man nun dazu über, die Analyse-Fenster $[\tau, \tau + \Delta\tau]$ im Intervall $\tau \in [0, T]$ zu verschieben, erhalten die Fourierkoeffizienten a_k eine Zeitabhängigkeit $a_k(\tau)$, um anzugeben, auf welches Zeitfenster sie sich beziehen. Durch die Translation der Analyse-Fenster über dem Puls, läßt sich dieser auf dem gesamten Intervall $[0, T]$ darstellen als

$$\epsilon(t) = \sum_{k \geq 0} \epsilon_k(t) \quad (5.2)$$

$$= \operatorname{Re} \sum_{k \geq 0} a_k(\tau) \exp(i \cdot \omega_k(t - \tau)), \quad (5.3)$$

$\tau \in [0, T]$ und $t \in [\tau, \tau + \Delta\tau]$,

mit den zum Fenster $[\tau, \tau + \Delta\tau]$ gehörigen Fourier-Koeffizienten $a_k(\tau)$. Die $\omega_k = k \cdot 2\pi/\Delta\tau$ entsprechen dabei den Fourier-Frequenzen, die durch die Breite $\Delta\tau$ des eingeschränkten Zeitfensters festgelegt werden. Hieran ist zu sehen, daß die Frequenzauflösung mit kleiner werdendem $\Delta\tau$ abnimmt, also $\Delta\omega = 2\pi/\Delta\tau$ zunimmt. Dies ist jedoch in diesem Fall von Vorteil, da somit in dem diskreten Spektrum weniger Frequenzen ω_i relevant werden, so daß man versuchen kann, den ursprünglichen Puls durch Abfrage von nur einigen der Fourier-Koeffizienten $a_k(\tau)$ zu rekonstruieren. In Gleichung (5.3) besteht leider noch kein fester Zusammenhang zwischen dem Feld und den Fourier-Koeffizienten, was schon daran zu erkennen ist, daß $\epsilon(t)$ von t abhängt, die Koeffizienten $a_k(\tau)$ aber von τ . Eine feste Korrelation kann man

aber erzwingen, indem man das Feld $\epsilon(t)$ immer am Anfang τ des Analysefensters betrachtet. Hierdurch geht Gleichung (5.3) über in

$$\epsilon(\tau) = \operatorname{Re} \sum_{k \geq 0} a_k(\tau), \quad \tau \in [0, T], \quad (5.4)$$

wobei hier nur noch die Variable τ auftritt und somit eine feste Beziehung von dem Feld $\epsilon(\tau)$ und den Koeffizienten $a_k(\tau)$ besteht. Die weitere Analyse des Feldes hängt nun ausschließlich von der Breite $\Delta\tau$ des Analysefensters ab. Diese ist also so geschickt zu wählen, daß die gewünschte Information bestmöglich extrahiert wird. Bestmögliche Extraktion der Information bedeutet hier, daß in Gleichung (5.4) Fourierkoeffizienten $a_k(\tau)$ auftreten, die gerade zu den zu extrahierenden Frequenzen Ω_i gehören. Es stellt sich die Frage, wann dies der Fall ist. In Gleichung (5.4) besteht zwischen den ω_k und der Breite $\Delta\tau$ des Analysefensters die Beziehung

$$\omega_k = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta\tau}. \quad (5.5)$$

Damit müssen sich die zu extrahierenden Frequenzen Ω_i darstellen lassen als

$$\Omega_i = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta\tau}. \quad (5.6)$$

Im weitem wird aus didaktischen Gründen ein besonders gutmütiger Fall betrachtet werden, indem nur zwei Frequenzen Ω_0 und Ω_1 interessant sind. Dabei sei der in Abb. 5.2 dargestellte Puls zu analysieren. Zur Bestimmung der relevanten Frequenzen wird zunächst eine konventionelle Fourier-Transformation durchgeführt, die auf das in Abb. 5.3 dargestellte Spektrum führt. Darin sind zwei dominante Frequenzen $\Omega_0 = 11031 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 0.05 E_h/\hbar$ und $\Omega_1 = 12410 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 0.057 E_h/\hbar$ zu erkennen. Für eine möglichst zeitaufgelöste Analyse ist man nun bestrebt, $\Delta\tau$ möglichst klein zu wählen, aber dennoch groß genug, daß Ω_0 und Ω_1 getrennt aufgelöst werden können. Im folgenden werden die Frequenzen und Zeiten in atomaren Einheiten angegeben, da hierdurch eine einfachere Umrechnung möglich ist. Wählt man

$$\Delta\tau = \frac{4\pi}{\Omega_1 - \Omega_0} \approx 1800 \hbar/E_h, \quad (5.7)$$

so erhält man eine Frequenzauflösung

$$\Delta\omega = 0.0035 E_h/\hbar, \quad (5.8)$$

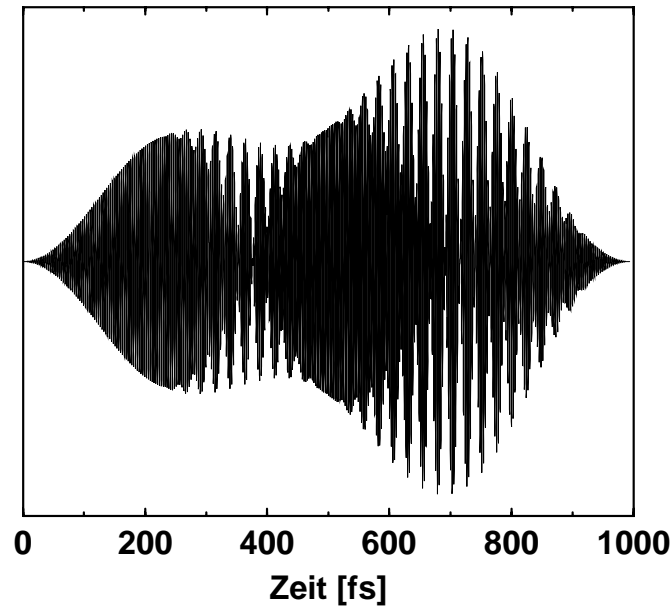


Abbildung 5.2: *Ein Puls, der sich nach der Analyse als besonders einfach herausstellen wird.*

die kleiner ist als die Differenz von Ω_0 und Ω_1 , so daß diese durch $\Omega_0 \approx 16 \cdot \Delta\omega$ und $\Omega_1 \approx 18 \cdot \Delta\omega$ wirklich aufgelöst werden können. Um fortzufahren wird nun für alle Zeiten $\tau \in [0, T]$ eine Fourier-Transformation in den Fenstern $[\tau, \tau + \Delta\tau]$ durchgeführt, wobei durch Abfrage jeweils der Realteile der Koeffizienten $a_{16}(\tau)$ und $a_{18}(\tau)$ der Puls zerlegt wird in zwei Unterpulse mit den Frequenzen $\Omega_0 = 16 \cdot 2\pi/\Delta\tau$ und $\Omega_1 = 18 \cdot 2\pi/\Delta\tau$. Diese Zerlegung wird in Abb. 5.4 durchgeführt, wobei der Originalpuls oben dargestellt ist, der in die beiden folgenden Subpulse zerlegt wird. Deren Rekombination ist unten im Bild dargestellt. In Abb. 5.5 sind die Spektren der Pulse aus Abb. 5.4 gezeigt. Dieses Beispiel sollte die Vorgehensweise bei der Approximation von Pulsen durch eine Überlagerung von Subpulsen darstellen. Wobei es in diesem der Vertdeutlichung dienenden Beispiel einfacher gewesen wäre, das Spektrum in der Mitte der beiden Peaks zu teilen und die Subpulse dann durch Rücktransformation der beiden einzelnen Teile des Spektrum zu erhalten. Eine solche Vorgehensweise ist zwar möglich, wenn sich die Peaks um die Frequenzen Ω_i nicht überlappen, in dem anfänglich in Abb. 5.1 gezeigten Beispiel ist dies jedoch

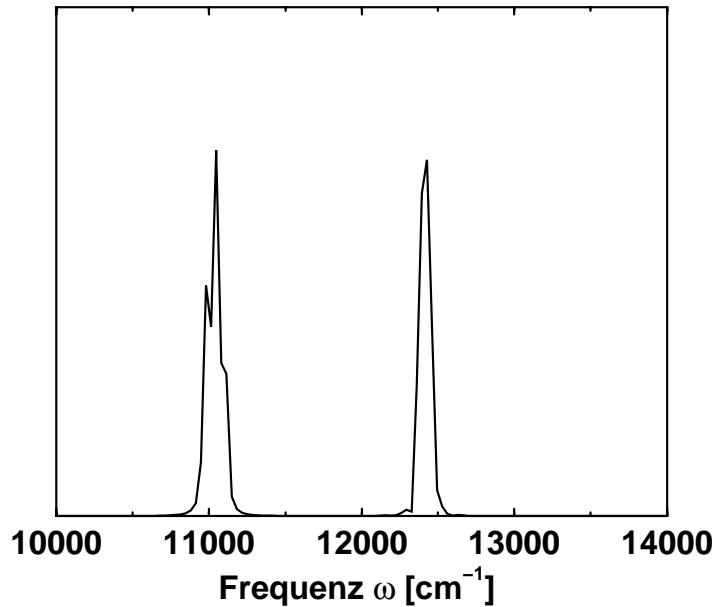


Abbildung 5.3: *Spektrum des Pulses aus Abb. 5.2.*

nicht möglich, so daß eine Zerlegung besser den hier beschriebenen Weg beschreitet.

Zusammenfassend kann der Algorithmus zur Pulszerlegung folgendermaßen beschrieben werden:

- Wähle zwei Frequenzen $\tilde{\Omega}_0$ und $\tilde{\Omega}_1$ nahe an den Peakfrequenzen Ω_0 und Ω_1 mit $\Delta\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_1 - \tilde{\Omega}_0$ so, daß

$$\tilde{\Omega}_0 = n \cdot \Delta\tilde{\Omega}, \quad \tilde{\Omega}_1 = (n + 1) \cdot \Delta\tilde{\Omega}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (5.9)$$

- bestimme $\Delta\tau = 2\pi/\Delta\tilde{\Omega}$ (evt. auch doppelt so groß, dann müssen die Indizes allerdings angepasst werden) und wähle das Analysefenster $[\tau, \tau + \Delta\tau]$
- führe zu jeder Zeit $\tau \in [0, T]$ eine Fouriertransformation des Pulses $\epsilon(t)$ im Fenster $t \in [\tau, \tau + \Delta\tau]$ aus, um die Fourier-Koeffizienten $a_k(\tau)$ zu erhalten.
- konstruierte mit diesen $a_k(\tau)$ für $\tau \in [0, T]$ die Sub-Pulse

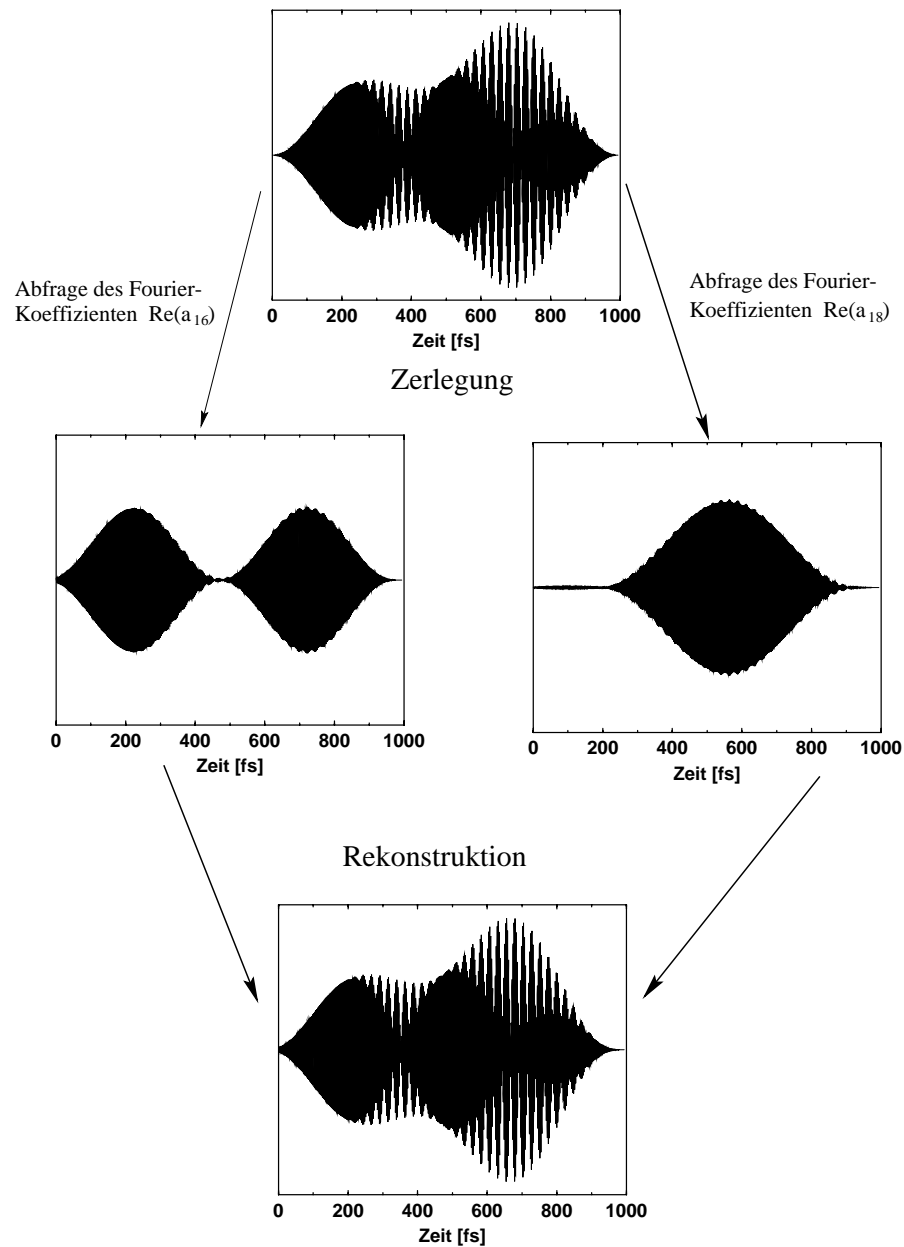


Abbildung 5.4: Zerlegung eines Pulses mit Hilfe einer gefensterten Fourier-Transformation in zwei Subpulse. Deren Rekombination bildet hier zwar exakt den originalen Puls wieder, in der Regel erhält man jedoch nur eine Approximation.

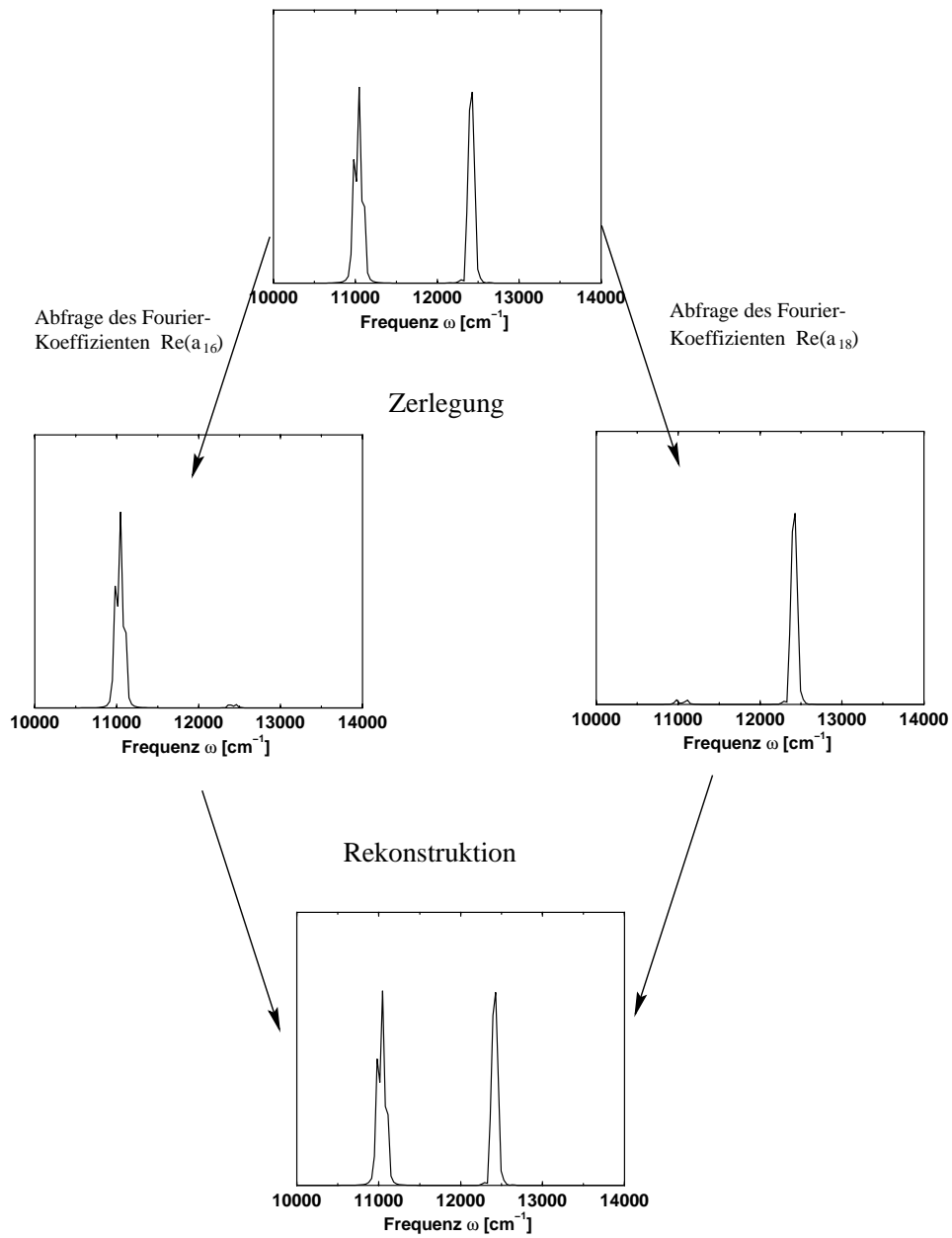


Abbildung 5.5: *Spektren der Pulse aus Abb. 5.4*

$$E_0(\tau) = \operatorname{Re}(a_n(\tau)) \text{ und} \quad (5.10)$$

$$E_1(\tau) = \operatorname{Re}(a_{n+1}(\tau)), \quad (5.11)$$

- bestimme durch die Superposition der Pulse ein effizientes Feld

$$E(\tau) = E_0(\tau) + E_1(\tau), \quad \tau \in [0, T]. \quad (5.12)$$

Mit Hilfe dieses Algorithmus ist es zumindest für Pump-Dump-Prozesse meist möglich, ein effizientes Laserfeld zu konstruieren, das sich aus zwei einfarbigen Pulsen zusammensetzt. Fragt man zusätzlich nach der Einhüllenden zu den Subpulsen $E_0(t)$ und $E_1(t)$, so braucht in obigem Algorithmus statt des Realteils der Koeffizienten lediglich deren Betrag abgefragt werden.

Bei der hier beschriebenen Rekonstruktion des Pulses wurde eine feste Phasenbeziehung unter den Teilpulsen angenommen. Experimentell ist es jedoch schwer, die Phase der einzelnen Pulse zu kontrollieren. Daher sollten zur Rekonstruktion des Pulses verschiedene Phasen verwendet werden und deren Wirkung auf die Quantenausbeute bestimmt werden.

Eine Phasenbeziehung bei der Rekonstruktion des Pulses kann eingeführt werden, indem man in Gleichung (5.11) einen Phasenfaktor $\exp(i \cdot \Delta\Phi)$ aufnimmt, so daß diese übergeht in

$$E_1(\tau) = \operatorname{Re}(a_{n+1}(\tau) \exp(i \cdot \Delta\Phi)), \quad (5.13)$$

wodurch der Puls $E_1(t)$ die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ erfährt. Um den Einfluß dieses Phasenfaktors zu bestimmen, variiert man ihn in einem Bereich $\Delta\Phi \in [0, 2\pi]$ und berechnet dann für jede Rekonstruktion $E(t)$ des elektrischen Feldes $\epsilon(t)$ die Ausbeute des Zielzustandes. Dabei wird sich im folgenden Kapitel, das die Photoisomerisierung von Li_2Na behandelt, zeigen, daß dieser Phasenfaktor durchaus eine große Auswirkung haben kann.

